



Fiberforstærket trykbeholder med polymerliner - tæthed over for brint

Lystrup, Aage

Publication date:
2005

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Lystrup, A. (2005). *Fiberforstærket trykbeholder med polymerliner - tæthed over for brint*. Risø National Laboratory. Denmark. Forskningscenter Risø. Risøe-R No. 1535(DA)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Risø-R-1535(DA)

Fiberforstærket trykbeholder med polymerliner

Tæthed over for brint

Aage Lystrup



Forskningscenter Risø
Roskilde
Danmark
Oktober 2005

Forfatter: Aage Lystrup
Titel: Fiberforstærket trykbeholder med polymerliner - Tæthed over for brint
Afdeling: Afdelingen for Materialeforskning

Abstract (in English) (max. 2000 char.):

Pressure vessels are used as hydrogen storage on-board the car in a Danish hydrogen car project. To save energy the pressure vessels should have low weight, and carbon fibre composite pressure vessels were used. To ensure complete tightness against hydrogen, the vessels have an internal liner of aluminium. For structural reason the liner is relatively thick and the liner constitutes half of the weight of the complete pressure vessel. Further weight reduction can be obtained if the metal liner is replaced by a polymer liner, but this also means that the vessel no longer will be 100 % tight, as hydrogen will diffuse through the polymer liner. The diffusion of hydrogen can be reduced if the polymer liner is coated with a thin metal layer. Small 0.4-litre fibre composite pressure vessels with polymer liner and metal coated polymer liner were manufactured and the hydrogen tightness of the vessels were determined by measuring the weight loss during a period of 6 years of vessels pressurised by hydrogen to 10 MPa, equivalent to a hydrogen content of about 3.3 g. The loss of hydrogen during the first 3 years from vessels with pure polymer liner occurred linearly with an average loss of 0.055 g per month, or about 1.8 % per month. The loss of hydrogen from the vessels with metal coated liner occurred almost linear in the whole 6-years period. The average loss was 0.028 g per month for a vessel with a liner coated with a layer of a combination of Cu and Ag by vacuum deposition. The average loss was 0.017 g per month for a vessel with a liner coated with a plasma sprayed layer of Cu. This means that the metal coated liners are 2-3 times tighter than the pure polymer liner. The relative loss of hydrogen would be less for a larger pressure vessel with a larger ratio between volume and surface area. As an example, the relative loss for the 9-litre pressure vessel used in the Danish hydrogen car project would be 3.3 times less than the relative loss for the small 0.4 litre vessel, and the weight would be reduced from 4.8 kg to 2.8 kg for each vessel, if the aluminium liner were replaced by a polymer liner. The Danish hydrogen car has six 9-litre pressure vessels installed, and the total weight reduction would be 12 kg.

Risø-R-1535(DA)
Oktober 2005

ISSN 0106-2840
ISBN-87-550-3475-6

Kontrakt nr.:
ENS 1763/98-0011
og
PSO-F&U-5776

Gruppens reg. nr.:
PSP 1615083-00

Sponsorship:
Energistyrelsen – Brintprogram-98
og
Eltra – PSO-projekt 2005

Forside :
Små fiberforstærkede trykbeholdere til måling af tæthed over for brint. I midten ses to af de indvendige polymerlinere med påmonteret aluminiumsfitting.

Sider: 10
Figurer: 1
Referencer: 3

Forskningscenter Risø
Afdelingen for Informationsservice
Postboks 49
DK-4000 Roskilde
Danmark
Telefon +45 46774004
bibl@risoe.dk
Fax +45 46774013
www.risoe.dk

Indhold

Forord 4

1 Introduktion 5

2 Forsøgsbeholdere 5

3 Fremstilling af beholdere 5

3.1 Liner 5

3.2 Endebunde 5

3.3 Ventil 6

3.4 Metallisering 6

3.4.1 Vakuumpådamning 6

3.4.2 Metalpåsprøjtning 7

3.4.3 Plasmasputtering 7

3.5 Vikling af beholdere 7

4 Trykprøvning af beholdere 8

5 Påfyldning af brint 8

6 Måling af brinttab 8

7 Diskussion og konklusion 9

8 Anerkendelse 10

9 Referencer 10

Forord

Til et af de danske brintbilprojekter under Energistyrelsens BRINT-Program-98 blev der som brintlager til montering i bilerne benyttet 6 stk. trykbeholdere til opbevaring af komprimeret brint. For at spare energi skulle beholderne være så lette som muligt, og der blev derfor benyttet fiberforstærkede trykbeholdere, som dog er forsynet med en indvendig metalliner for at gøre dem helt tætte over for brint. Af konstruktionsmæssige årsager har lineren en relativ stor godstykkelse, og det betyder at lineren udgør en stor del af beholdervægten. Som eksempel kan nævnes, at en 9-liters kulfiberforstærket beholder til 30 MPa vejer 4,8 kg, hvoraf 2,4 kg udgøres af en aluminiumliner.

Stor vægtbesparelse kan opnås, hvis metallineren erstattes af en polymerliner, men det betyder samtidigt, at der vil diffundere brint ud igennem beholdervæggen. Brintdiffusionen kan dog reduceres kraftigt ved at benytte metalliserede polymerlinere.

Under BRINT-Program-98 blev der udført målinger af tæthed over for brint på små fiberforstærkede trykbeholdere med polymerliner med og uden metallisering. Siden projektets afslutning i 2000 er beholdernes brinttab fulgt løbende, og nærværende rapport er en opdatering af en intern projektrapport fra det tidligere projekt.

I projektet "Letvægtslager til brintbil" under BRINT-Program-98 deltog IRD A/S og Forskningscenter Risø.

I indeværende projekt "Lagring af brint i avancerede højtryksbeholdere" under PSO-F&U 2005 deltager Teknologisk Institut, Eltra System, Roug A/S og Forskningscenter Risø.

1 Introduktion

I et tidligere projekt under BRINT-Program-98 er der udført målinger af tæthed over for brint på små fiberforstærkede trykbeholdere med polymerliner med og uden metallisering. Siden projektets afslutning i 2000 er beholdernes brinttab fulgt løbende, og nærværende rapport er en opdatering af en intern projektrapport [1] fra det tidligere projekt.

2 Forsøgsbeholdere

Fiberforstærkede trykbeholdere med polymerliner og metalliseret polymerliner er fremstillet, og beholdernes tæthed over for brint er målt ved at registrere vægttabet som funktion af tiden på beholdere fyldt med brint til 10 MPa.

Til forsøgene er anvendt små trykbeholdere, som tidligere er udviklet til opbevaring af CO₂ [2]. Beholderne er glasfiberforstærket, og har en indvendig liner af polyacrylnitril (Barex[®] fra Vistron Corporation), som har gode barriereegenskaber (over for CO₂). For beholdere med metalliseret liner er metallaget påført udvendigt på lineren, og derefter påviklet de styrkebærende glasfiberlag.

Beholderne har følgende karakteristika:

- Indhold: 0,4 l
- Størrelse: Ø50 x L385 mm (udvendig)
- Vægt: 525 g (eksklusiv ventil)
- Liner: 1 mm tyk Barex[®]
- Laminat: 7 lag +/- 56° glasfiber/epoxy med en samlet tykkelse på 3,5 mm
- Designtryk: 25 MPa
- Sprængningstryk: 75-85 MPa

3 Fremstilling af beholdere

3.1 Liner

Polymerlinereren er blæsestøbt af polyacrylnitril (Barex[®] fra Vistron Corporation), som har gode barriereegenskaber over for CO₂. Den måler Ø = 43 x L = 300mm (udvendigt) med en godstykkelse på 1 mm, og den er forsynet med en kort hals (Ø = 23 x L = 8 mm) i den ene ende.

3.2 Endebunde

Beholderen er forsynet med endebunde fremstillet af aluminium (AL 51S-T6). Den ene endebund er forsynet med et gennemgangshul og et gevind til montering af ventil. Endebundene er limet på lineren med en epoxylim (Araldit AW 106 + Hærder HV 953U, Ciba).

3.3 Ventil

For at minimere fejkilder ved registrering af diffusionstabet af brint gennem beholdervæggen, er der benyttet ventiler (Nupro SS-DSV51, Swagelok) som er meget tætte over for brint op til 120 °C og 24 MPa. Ventilerne er monteret med PTFE tape i gevindet i aluminiumsendebunden.

3.4 Metallisering

Egnede metaller til det aktuelle formål skal have følgende egenskaber:

- Kunne pålægges polymerlineren i et tæt sammenhængende lag
- Kunne modstå relativt store elastiske tøjninger
- Ikke udvise brintskørhed
- Diffusionstæt over for brint

Cu, Ag, Au, Al, Ni, og Cr kan pålægges polymerlineren på én eller flere af følgende måder: Vakuumpådampning, sputtering, plasmasputtering, påsprøjtning, elektrolytisk eller kemisk udfældning.

Cr kan udelukkes, da det er meget skørt. Det revner ved relativt små tøjninger, og modsvarer således ikke de store tilladelige tøjninger i polymerlineren og det styrkebærende fiberkompositmateriale.

Brint diffunderer gennem metaller (ikke som molekyler (H_2), men som atomar brint) med forskellige hastighed. Blandt en række metaller har Cu den mindste diffusionskoefficient for brintdiffusion [3].

Da både Cu og Al er billige materialer, der ikke udviser brintskørhed, er de indledende metalliseringsforsøg udført med disse to metaller.

3.4.1 Vakuumpådampning

Forsøg med vakuumpådampning blev udført i samarbejde med Polyteknik, Dybvad.

Ren Al pådampet i en tykkelse på 1 μm blev ikke tæt. Der er synlige små huller (pin holes) i laget. Det er vanskeligt at undgå, men antallet af huller kan mindskes ved at foretage pådampningen af to omgange med en mellemliggende rengøring af emnet. Dette blev ikke forsøgt, da det desuden er vanskeligt at pålægge aluminium i et lag, som er tykkere end 1 μm .

Der blev i stedet forsøgt med pådampning af en kombination af Cu og Ag (Cu er nødvendigt som bindelag mellem polymerlineren og Ag), og et visuelt tilfredsstillende resultat blev opnået med følgende proces:

1. Pådampning af 1 μm Cu + 1,5 μm Ag
2. Stop for rengøring for at mindske antallet af pin holes
3. Pådampning af 1,5 μm Ag

Denne proces blev herefter anvendt til pådampning af Cu + Ag på to linere med pålmede endebunde.

3.4.2 Metalpåsprøjtning

Forsøg med påsprøjtning af Al blev udført i samarbejde med Teknologisk Institut, Tåstrup.

Et ca. 40 µm tykt påsprøjtet Al-lag virkede "robust", men så porøst ud i overfladen. En vakuumtæthedsmåling viste, at laget var meget utæt over for almindelig luft. Selv om der er forskellige procestekniske muligheder for at gøre laget mere tæt, blev det vurderet, at det ikke er muligt at gøre laget tilstrækkeligt tæt over for brint til den aktuelle anvendelse, og forsøgene med metalpåsprøjtning blev indstillet.

3.4.3 Plasmasputtering

Forsøg med plasmasputtering af Cu blev udført i samarbejde med NKT Research Center, Brøndby.

Indledende forsøg viste, dels at det pålagte Cu-lag hæfter særdeles godt til polymerlineren, dels at der ingen pin holes er (undersøgt i scanning elektron mikroskop), samt at der kan pålægges 10-15 µm ad gangen. Ved forsøg på at pålægge 40 µm på én gang blev lineren så varm, at den deformerede.

Herefter blev to linere med pålimede endebunde pålagt et lag Cu med en tykkelse på ca. 6 µm. Selv om laget blev lagt på af flere omgange for at undgå deformation af lineren, blev den første alligevel deformeret. Ved den næste blev der holdt længere pauser mellem de enkelte pålægninger, med et tilfredsstillende resultat til følge.

3.5 Vikling af beholdere

Trykbeholdernes styrkebærende materiale er et 3,5 mm tykt lag af glasfiberforstærket epoxy, fremstillet ved omvikling af lineren med flere lag epoxyimpregnerede glasfibre, og en efterfølgende hærkning af epoxyen.

Til vikling af beholderne er anvendt følgende materialer:

- Glasfiber-roving: E-glas – R338 – 1200 tex (fra Ahlström).
- Epoxy: Araldit LY 3505 + Hærder XB 3443 i blandingsforholdet 10:3 (fra Ciba)

For at beskytte metallaget på de metalliserede linere under vikling er disse oversmurt med et lag epoxy, som er hærket før glasfibrene er viklet på.

Selve viklingen er foretaget ved en vådvikling på en computerstyret viklemaskine med følgende procesparametre:

- Laminat: 7 lag +/- 56°. Godstykkelser er 3,5 mm med et fiberindhold på 57 vol-%
- Vædning af fibre: Kontinuert tilførsel af epoxy ved at føre fibre over en tromle, som er neddyppet i et bad af epoxy
- Temperatur: 25 °C
- Kraft i fiber-roving: 8-10 N
- Efterhærkning: 16 timer ved 50 °C

4 Trykprøvning af beholdere

Før påfyldning af brint er beholderne trykprøvet med vand til 20 MPa ved 60 °C. Efter trykprøvningen er beholderne udtørret i en varmeovn i minimum 12 timer ved en temperatur på 40-50 °C.

5 Påfyldning af brint

Af sikkerhedshensyn er beholderne påfyldt og tømt tre gange med kvælstof op til 1 MPa for at mindske iltindholdet i beholderne, før der er påfyldt brint.

Beholderne er fyldt med brint til max. 10 MPa fra en standardtrykflaske med et max. tilladeligt tryk på 20 MPa. Fyldningen er sket via en reduktionsventil monteret direkte på standardtrykflasken, og for at modvirke chokbelastninger er fyldningen foretaget langsomt (over ca. 5 minutter) ved gradvist at skrue op for trykket fra 0 til 10 MPa på reduktionsventilen.

Beholderne er vejet både i tom tilstand og umiddelbart efter påfyldning af brint, og den påfyldte mængde brint er beregnet og samtidigt benyttet til kontrol af, at trykket ikke er oversteget 10 MPa. Mængden af påfyldt brint må ikke overstige 3,3 g, svarende til 40 l ved 25 °C og 0,1 MPa.

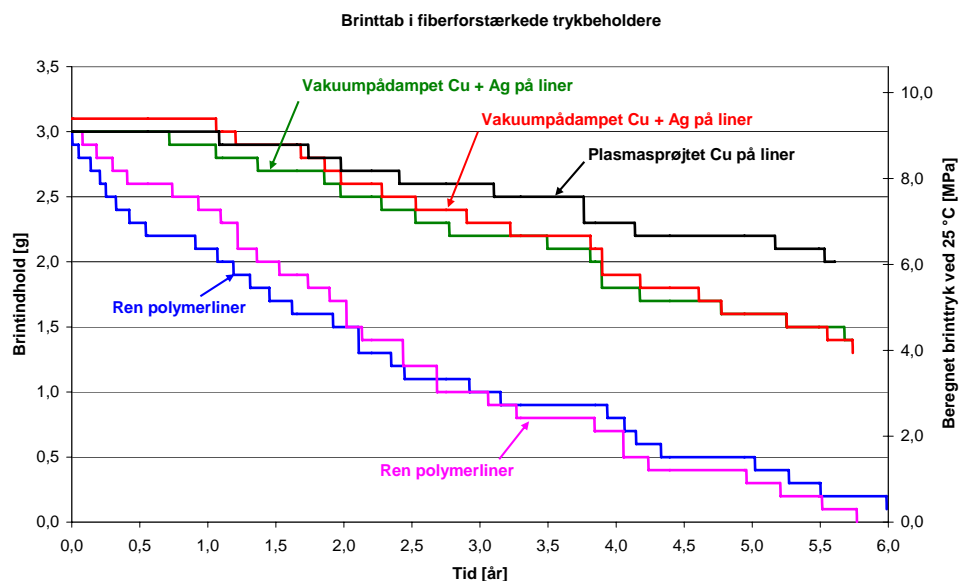
Efter påfyldning af brint er håndtaget på afspærringsventilen afmonteret for at hindre utilsigtet åbning af ventilen.

6 Måling af brinttab

For at registrere brintdiffusionen ud gennem beholdervæggen er beholderne vejet med regelmæssige tidsintervaller. I starten blev beholderne vejet én gang i døgnet. Det viste sig hurtigt unødvendigt med så hyppige vejninger, og beholderne er herefter kun vejet én gang om ugen i det første år. Herefter er vejningerne foretaget ca. en gang om måneden.

I hele registreringsperioden har temperaturen på opbevaringsstedet varieret mellem 22 og 27 °C, og den har typisk ligget på 25-26 °C.

Brinttabet er målt på 5 beholdere (2 med polymerliner og 3 med metalliseret polymerliner) over en periode på 6 år (fra november 1999 til oktober 2005), og resultaterne er vist i figur 1. Beholderne vejer ca. 950 g stykket (inklusive ventil og afspærringsstuds), og de er vejet med 0,1 grams nøjagtighed på en digitalvægt. Det betyder at brintindholdet ligeledes kun er registreret med 0,1 grams nøjagtighed, som svarer til højden af ét step på graferne. (For overskuelighedens skyld er få sporadiske lokale stigninger i kurverne på 0,1 g ikke medtaget i figur 1. Disse stigninger er selvfølgelig ikke et udtryk for et øget brintindhold, men derimod enten et resultat af den aktuelle præcision i vejningerne, eller variation i glasfiberlaminatets fugtindhold på grund af variationer i luftens fugtindhold).



Figur 1: Tab af brint ved 25 °C i små (0,4 l) fiberforstærkede trykbeholdere med henholdsvis polymerliner og metalliseret polymerliner

7 Diskussion og konklusion

- Små (0,4 l) fiberforstærkede trykbeholdere med polymerliner og metalliseret polymerliner er fremstillet.
- Beholdernes tæthed over for brint er målt ved 10 MPa og 25 °C ved at registrere vægttabet over en periode på 6 år.
- Ingen af beholderne er 100 % tætte.
- De registrerede vægttab er summen af brinntab ved diffusion af brint gennem beholdervæggen (liner, glasfiberlaminat og metalliseringslag) og udsivning samt diffusion af brint gennem ventil, ventiltilslutning og limsamling mellem liner og ventilstuds.
- Brinttabet for beholdere med rene polymerlinere er i de første 3 år tæt på at være lineært med et gennemsnitligt tab på 0,055 g per måned, svarende til ca. 1,8 % per måned.
- Brinttabet for beholdere med metalliserede linere er tæt på at være lineært i hele måleperioden på 6 år. For de 2 beholdere med vakuumpådampt Cu + Ag er det gennemsnitlige tab på 0,028 g per måned, svarende til ca. 0,9 % per måned, og for beholderen med plasmasprøjtet Cu er det gennemsnitlige tab på 0,017 g per måned, svarende til ca. 0,6 % per måned. Dvs. beholdere med metalliseret liner er mellem 2-3 gange så tætte som beholdere med ren polymerliner.
- Hvis man antager, at den plasmametalliserede liner er 100 % diffusionstæt, og at brinntabet fra udsivning og diffusion gennem ventil m.v. er ens for alle beholderne, kan diffusion af brint gennem polymerlineren beregnes til 0,038 g per måned. Med den aktuelle linerstørrelse svarer det til en diffusion på 0,9 g per m² per måned.

- Det relative tab vil være mindre ved større beholdere med et større forhold mellem rumfang og overflade. Som eksempel kan nævnes, at det relative tab for en 9-liters beholder tilsvarende den, der er benyttet i de danske brintbilprojekter, ville blive 3,3 gange mindre end det relative tab målt på de små 0,4-liters beholdere, og vægten ville blive reduceret fra 4,8 kg til 2,8 kg, hvis aluminiumlineren erstattedes af en polymerliner. Bilerne i de danske brintbilprojekter har 6 stk. 9-liters beholdere, så den totale vægtbesparelse ville være 12 kg.
- Det er uvist om metallaget på de metalliserede linere vil vedblive med at være lige så tætte efter længere tids cykliske belastninger. Afhængigt af belastningsmønsteret kan der opstå udmattelsesrevner i metallaget, da dette har meget lavere udmattelsestøjning end både polymerlineren og fiberkompositsvøbet.

8 Anerkendelse

Claus Mikkelsen, Henning Frederiksen og Christian H. Madsen har stået for den praktiske del af fremstilling og trykprøvning af beholderne samt den løbende registrering af brinttabet. Diskussion af det faglige indhold og korrekturlæsning er foretaget af Janet J. Bentzen.

9 Referencer

1. Aage Lystrup; "Fiberforstærket trykbeholder med polymerliner – tæthed over for brint". Risø-I-1647(DA), Forskningscenter Risø, September 2000. (Intern projektrapport).
2. Aage Lystrup: "Matrixinjicering – Miljøvenlig proces til fremstilling af fiberforstærket plast". Særtryk til Trans Centre 90, Herning. Forskningscenter Risø, Afd. for Materialeforskning, 1990.
3. N.A. Galaktionowa: "Hydrogen-Metal Systems Databook". Ordentlich Publishers, Israel, 1980.

Mission

At fremme en værdiskabende og miljømæssigt forsvarlig teknologisk udvikling inden for energi, industriel teknologi og bioproduktion gennem forskning, undervisning, innovation og rådgivning.

Vision

Risøs forskning **flytter grænser** for forståelsen af naturens processer og sammenhænge helt ned til den molekylære nanoskala.

Resultaterne **sætter trend** for udviklingen af bæredygtige teknologier inden for energi, industri og bioteknologi.

Indsatsen **gavner** det danske samfund og fører frem til nye industrier i milliardklassen.